

Zur Kenntnis der Thiopyryliumfarbstoffe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RASSO HAHN

aus Weil am Rhein (Deutschland)

1958

Juris-Verlag Zürich
1963

Zur Kenntnis der Thiopyryliumfarbstoffe

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RASSO HAHN

aus Weil am Rhein (Deutschland)



Juris-Verlag Zürich
1963

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. R. Wizinger und
P.D. Dr. S. Fallab.

Basel, den 4. März 1958

Prof. Dr. K. Meyer
Dekan

Herrn Rasso Hahn wurde von der Philosophisch-naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Basel am 4. März 1958
erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 4. März 1958 ge-
nehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die voll-
inhaltliche Arbeit mit dem Titel

Zur Kenntnis der Thiopyryliumfarbstoffe

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Wizinger,

danke ich bestens für seine Unterstützung
und das Interesse, das er meiner Arbeit
stets entgegengebracht hat.

T h e o r e t i s c h e r T e i l

Abgesehen von einigen schon länger bekannten Thioxanthylum- und Phenylthioxanthylumsalzen sind Thiopyryliumsalze erst in neuerer Zeit bekannt geworden. Die Bearbeitung des Gebietes begann erst vor etwa 25 Jahren. A. Grüne (1), A. Luthiger und R. Wizinger (2) erhielten eine Anzahl von 2,6-Diphenylthiopyrylium- und Benzothiopyryliumsalzen durch Kondensation von 2,6-Diphenylthiopyron, Thiocumarin, Thiochromon und Thioflavon mit Dimethylanilin, Diaryläthylenen und α -Methylcycloimmoniumsalzen. Den entscheidenden Fortschritt brachten die Untersuchungen von P. Ulrich und R. Wizinger (3), in welchen gezeigt wurde, dass sich in Pyryliumsalzen der Sauerstoff gegen Schwefel durch Behandeln mit Natriumsulfid in wässrigem Aceton und nachherigem Ansäuern austauschen lässt.*

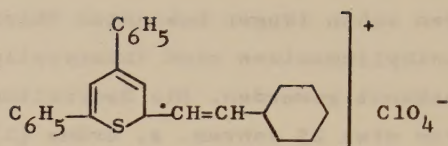
Aus farbtheoretischen Gründen erschien es reizvoll, dieses neu erschlossene Gebiet weiter auszubauen.

In der folgenden Zusammenstellung soll der Einfluss des Substituenten R bei Verbindungen des Styryltypus gezeigt werden. Als Ausgangsmaterial diente das 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat, welches aus dem entsprechenden 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat (oder -perchlorat) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel erhalten wurde.** Die Kondensationen mit aromatischen Aldehyden wurden in Eisessig, Essigsäureanhydrid oder in einem Gemisch der beiden durchgeführt. Die aufgeführten Farbtöne a) und Absorptionsmaxima b) beziehen sich auf Lösungen in

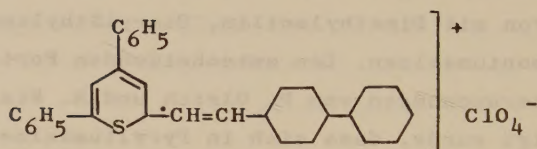
*) In der ungekürzten Fassung meiner Dissertation wird ein Ueberblick über das bisher dargestellte Material gegeben.

**) Siehe ungekürzte Fassung oder Diss. P. Ulrich, Basel 1954.

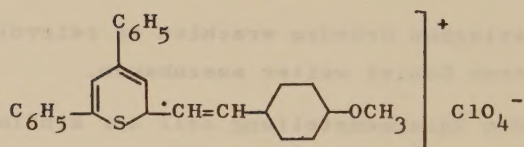
Eisessig.



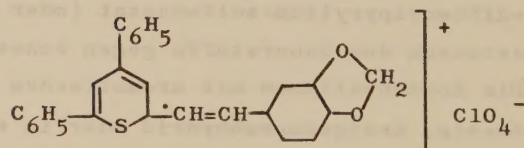
- I a) gelb
b) λ_{max} : 464 m μ



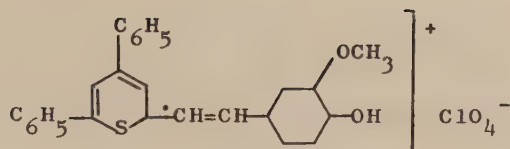
- II a) orange
b) λ_{max} : 496 m μ



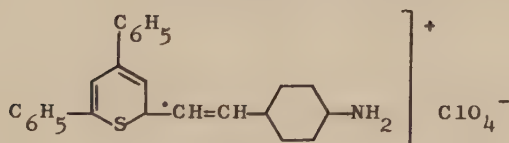
- III a) blaurot
b) λ_{max} : 518 m μ



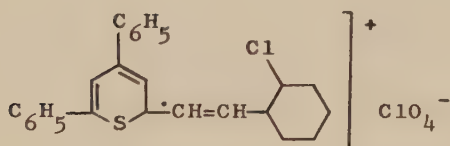
- IV a) blaurot
b) λ_{max} : 520 m μ



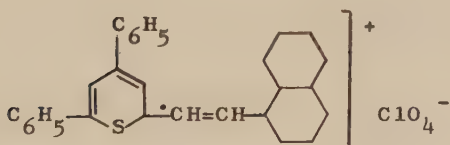
- V a) violettrot
b) λ_{max} : 535 m μ



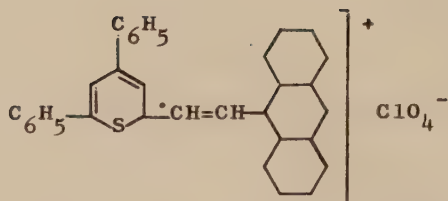
- VI a) grünstichig blau
b) λ_{max} : 608 m μ



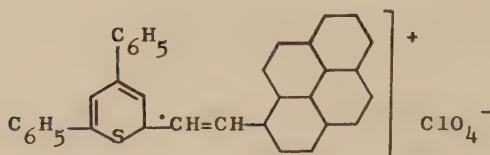
- VII a) gelb
b) λ_{max} : 372, 452 m μ



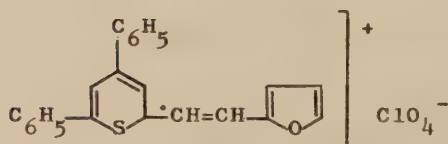
- VIII a) blaustichig rot
b) λ_{max} : 505-510 m μ



- IX a) grünstichig blau
b) $\lambda_{\max}$: 605 m μ

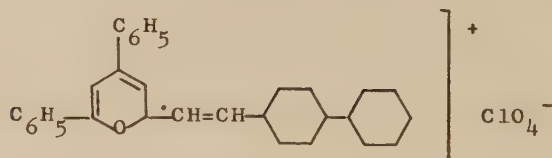


- X a) blau
b) $\lambda_{\max}$: 596 m μ



- XI a) blaurot
b) $\lambda_{\max}$: 510 m μ

Auf analoge Weise wurde noch in diesem Zusammenhang das Pyryliumsalz

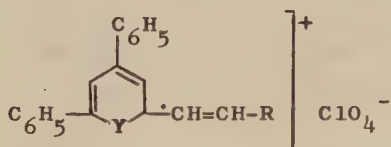


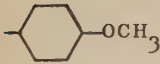
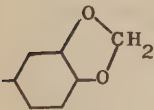
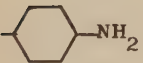
- XII a) orange
b) $\lambda_{\max}$: 486-488 m μ

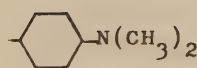
hergestellt.

Es zeigt sich, dass das 4,6-Diphenyl-2-styrylthiopyryliumsalz mit dem $\lambda_{\max}$ 464 m μ ein auf Auxochrome ausserordentlich stark ansprechendes Chromogen darstellt. Wir gelangen durch die Einführung der Aminogruppe zu einem $\lambda_{\max}$ von 608 m μ . Dies bedeutet einen bathochromen Effekt von 144 m μ . Beim bereits vorhandenen Farbsalz mit der Dimethylaminogruppe in p-Stellung ($\lambda_{\max}$ 685 m μ) erreichen wir sogar den Wert von 221 m μ .

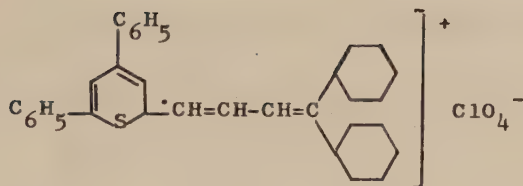
Beim Vergleich der Styrylthiopyryliumsalze mit den entsprechenden Pirylium- und Pyridiniumanalogen zeigt sich, dass die Thiopyryliumverbindungen tiefer farbig sind als diejenigen der Pirylium- und vor allem der Pyridiniumreihe:



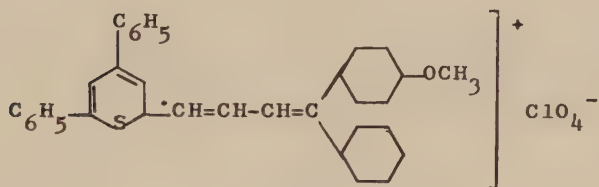
R	Y = -S-	Y = -O-	Y = $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
	464 m μ gelb	452 m μ orange-gelb	359 m μ blassgelb
	518 m μ blaurot	502 m μ violettrot	402 m μ gelb
	520 m μ blaurot	517 m μ blaustichig rot	410 m μ gelb
	608 m μ grünstichig blau	574 m μ blau	450 m μ gelborange

	685 mμ blaugrün	650 mμ grünstichig blau	510 mμ karminrot
	496 mμ orange	487 mμ orange	
	605 mμ grünstichig blau	582 mμ blau	458 mμ orange
	596 mμ blau	584 mμ blau	458 mμ rotorange
	510 mμ blaurot	500 mμ rot	

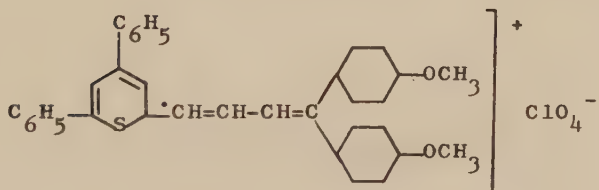
In der ungekürzten Fassung meiner Dissertation werden diese Beziehungen einer näheren Betrachtung unterzogen. Unter Einbeziehung des Materials früherer Arbeiten (3) (4) wird auch die optische Wirkung der Vinylengruppe bei den wichtigsten Styrylverbindungen besprochen. Damit auch die ω -Monoaryl-divinyl-, sowie die ω,ω -Diaryl-divinylverbindungen in diese Betrachtung einbezogen werden können, war es notwendig, noch einige dieser Farbsalze beizustellen und so einige Lücken zu schliessen. Wir erhielten diese Farbsalze in analoger Weise durch Kondensation unseres 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumsalzes mit Diarylacroleinen, bzw. Zimtaldehyd:



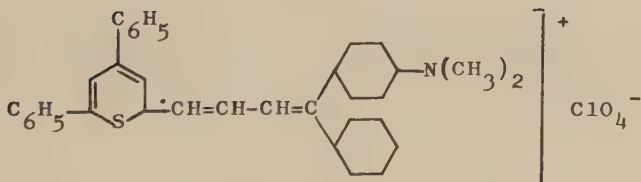
- XIII a) blaurot
b) λ_{max} : 544 m μ



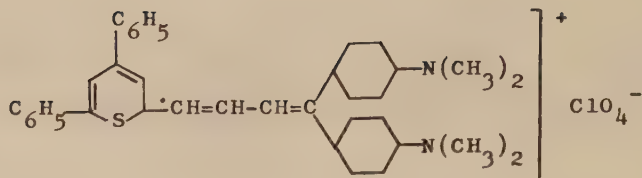
- XIV a) blau
b) λ_{max} : 590 m μ



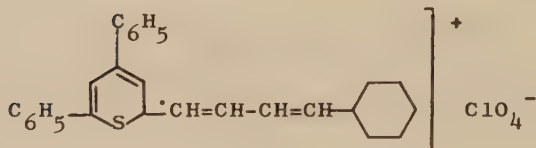
- XV a) blau
b) λ_{max} : 620 m μ



- XVI a) olivegrün
b) λ_{max} : 750 m μ

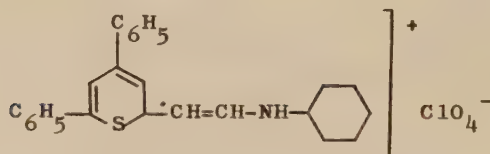


- XVII a) blaustichig grün
b) $\lambda_{\max}$: 795-800 m μ



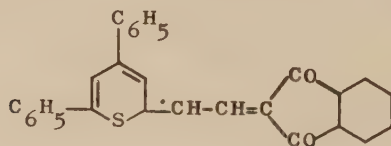
- XVIII a) blaustichig rot
b) $\lambda_{\max}$: 518 m μ

Die Verbindung



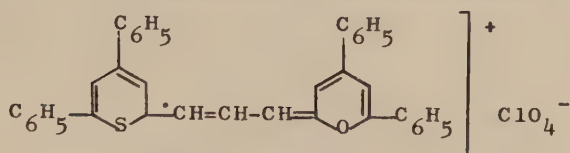
- XIX a) violett
b) $\lambda_{\max}$: 558 m μ

wurde mit Indandion kondensiert. Man erhielt so das bereits bekannte Merocyanin, dessen Konstitution somit bestätigt ist:



- XX a) grünstichig blau
b) $\lambda_{\max}$: 615 m μ

Das von mir neu synthetisierte unsymmetrische Farbsalz

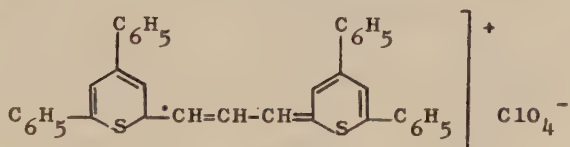


XXI

a) grün

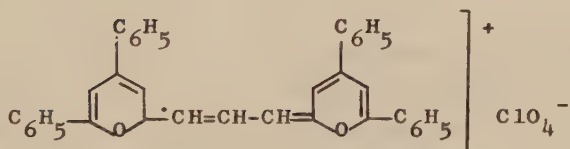
b) λ_{max} : 780-785 m μ

ist ein Mischtyp, der sich von den beiden symmetrischen Verbindungen



λ_{max} : 830 m μ

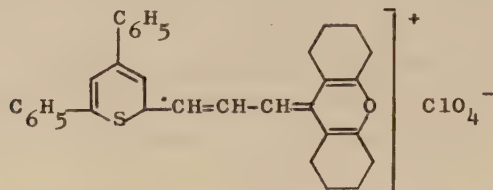
und



λ_{max} : 800 m μ

ableitet. Nach der bekannten Mittelwertsregel von L. Brooker sollte das Maximum bei $\frac{830+800}{2}$, d.h. bei 815 m μ liegen, wenn der Thiopyrylium- und der Pyryliumring die gleiche Basizität hätten. Nun ergibt aber das Experiment $\lambda_{\text{max}} = 780-785 \text{ m}\mu$. Die Abweichung beträgt somit $782 (\pm 2) - 815$, d.h. $-33 (\pm 2) \text{ m}\mu$, was bedeutet, dass sie hinsichtlich der Basizität keineswegs gleich sind. Nähere theoretische Betrachtungen und weitere Beispiele finden sich in der ungekürzten Fassung, sowie in der Diss. P. Ulrich. So wurden noch die Mittelwerte und Ab-

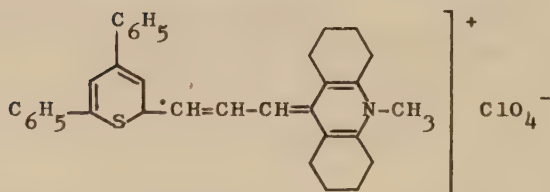
weichungen für die beiden folgenden von mir aufgebauten un-symmetrischen Thiopyrylocyanine berechnet:



XXII a) blau

b) $\lambda_{\max}$: 625-630 m μ

Abweichung vom Mittelwert: -136 m μ

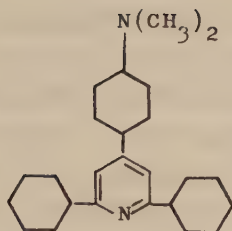


XXIII a) stumpf grün

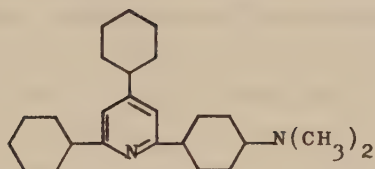
b) $\lambda_{\max}$: 810 m μ

Abweichung vom Mittelwert: -10 m μ

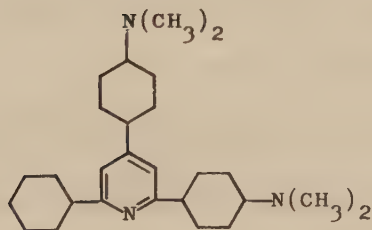
Als Beitrag zur systematischen Untersuchung der optischen Wirkung des 6er Ringschlusses mit Auxochromen bei Carbeniumsalzen wurde die Umwandlung der Triarylpyryliumsalze mit dem Auxochrom $-N(CH_3)_2$ in den Phenylgruppen in die entsprechenden Pyridine durch Behandlung mit Ammoniak durchgeführt:
(Die $\lambda_{\max}$ wurden in Alkohol gemessen)



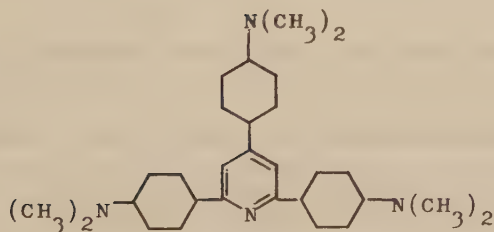
XXIV $\lambda_{\max}$: 330 m μ



XXV $\lambda_{\max}$: 330 m μ



XXVI $\lambda_{\max}$: 333 m μ



XXVII $\lambda_{\max}$: 326 m μ

Das in der vorliegenden Untersuchung neu beschriebene Tatsachenmaterial rundet frühere Arbeiten soweit ab, dass nunmehr schon ein ziemlich weitgehender systematischer Vergleich von Farbstoffen mit -O-, -S-, >N-R als ringschliessende Glieder unter sich, sowie mit den analogen offenkettigen Verbindungen möglich ist. Damit ergeben sich recht interessante Erkenntnisse über die elektronischen Zustände in den verschiedenen Systemen und deren Einfluss auf die Farbe. Bezüglich den bisher ermittelbaren Einzelheiten sei wiederum auf die ungekürzte Fassung meiner Arbeit verwiesen.

Experimenteller Teil

Zum Nacharbeiten der angeführten Verbindungen empfiehlt sich Einsichtnahme in die ungekürzte Fassung.

A. Ausgangsprodukte

2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat.- Nach W. Schneider, B, 54, 2289 (1921)

2-Methyl-4,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat.- Nach P. Ulrich, Diss. Basel 1954.

Tetramethyldiaminodiphenyl-acrolein.- Nach H.B. Niggli, Diss. Zürich 1947.

9-Methylenxanthen- ω -aldehyd.- Nach U. Arni, Diss. Basel 1956.

N-Methyl-9-methylen-dihydroacridin- ω -aldehyd.- Nach H. Rickli, Diss. Zürich 1945.

B. Farbstoffe

I 4,6-Diphenyl-2-styryl-thiopyrylium-perchlorat.-
Aus Benzaldehyd und 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyryliumsalz
in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig. Gelbe Kristalle (aus
Alkohol). Zers. ab 206°. Lösung in Eisessig gelb, $\lambda_{\max}$ 464 m μ .

$C_{25}H_{19}O_4SCl$	Ber.	C 66,59	H 4,25 %
	Gef.	C 66,42	H 4,21 %

II 4,6-Diphenyl-2-(4-biphenyl-vinyl)-thiopyrylium-
perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlo-
rat und Biphenylaldehyd in Eisessig. Orangerote Nadeln (aus
Eisessig). Zers. ab 221°. Lösung in Eisessig orange, $\lambda_{\max}$
496 m μ .

$C_{31}H_{23}O_4SCl$	Ber.	C 70,65	H 4,40 %
	Gef.	C 70,52	H 4,36 %

III 4,6-Diphenyl-2-(4-methoxy-styryl)-thiopyrylium-
perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlo-
rat und Anisaldehyd in Eisessig. Dunkelrote Kristalle (aus
Eisessig). Zers. ab 226°. Lösung in Eisessig blaurot, $\lambda_{\max}$
518 m μ .

$C_{26}H_{21}O_5SCl$	Ber.	C 64,92	H 4,35 %
	Gef.	C 64,55	H 4,30 %

IV 4,6-Diphenyl-2-(3,4-methylenedioxy-styryl)-thiopyry-
lium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-per-
chlorat und Piperonal in Eisessig-Essigsäureanhydrid (5:1).
Violette, glänzende Kristalle (aus Eisessig-Essigsäureanhydrid).
Zers. ab 228°. Lösung in Eisessig blaurot, $\lambda_{\max}$ 520 m μ .

$C_{26}H_{19}O_6SCl$	Ber.	C 63,09	H 3,87 %
	Gef.	C 63,22	H 4,02 %

V 4,6-Diphenyl-2-(3-methoxy-4-oxystyryl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Vanillin in Essigsäureanhydrid. Violette, glänzende Kristalle (aus Eisessig). Zers. ab 229°. Lösung in Eisessig violettrot, $\lambda_{\max}$ 535 m μ .

$C_{26}H_{21}O_6SCl$	Ber.	C 62,83	H 4,26 %
	Gef.	C 62,66	H 4,25 %

VI 4,6-Diphenyl-2-(4-aminostyryl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und p-Aminobenzaldehyd in Eisessig. Messingglänzende Kristalle (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 168°. Lösung in Eisessig grünstichig blau, $\lambda_{\max}$ 608 m μ .

$C_{25}H_{20}O_4NSCl$	Ber.	C 64,44	H 4,33 %
	Gef.	C 64,30	H 4,40 %

VII 4,6-Diphenyl-2-(2-chlorstyryl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und o-Chlorbenzaldehyd in Eisessig (plus wenig Essigsäureanhydrid). Gelbe Kristalle (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 110°. Lösung in Eisessig gelb, $\lambda_{\max}$ 372 m μ , 452 m μ (in Essigsäureanhydrid).

$C_{25}H_{18}O_4SCl_2$	Ber.	C 61,86	H 3,74 %
	Gef.	C 61,97	H 3,90 %

VIII 4,6-Diphenyl-2-[ω -(α -naphtyl)-vinyl]-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und α -Naphtaldehyd in Eisessig (plus wenig Perchlorsäure). Rote Kristalle (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 215°. Lösung in Eisessig blaustichig rot, $\lambda_{\max}$ 505-510 m μ .

$C_{29}H_{21}O_4SCl$	Ber.	C 69,52	H 4,23 %
	Gef.	C 69,61	H 4,30 %

IX 4,6-Diphenyl-2-(9-anthracenyl-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Anthracenaldehyd in Essigsäureanhydrid. Grüne Nadeln (aus Eisessig-Essigsäureanhydrid). Smp. 223-224°, Lösung in Eisessig grünstichig blau, $\lambda_{\max}$ 605 m μ .

$C_{33}H_{23}O_4SCl$	Ber.	C 71,93	H 4,21	S 5,82 %
	Gef.	C 71,74	H 4,13	S 5,75 %

X 4,6-Diphenyl-2-(3-pyrenyl-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Pyrenaldehyd in Essigsäureanhydrid. Violettstichige, blaue Kristalle (aus Eisessig-Essigsäureanhydrid). Smp. 252-253°. Lösung in Eisessig blau, $\lambda_{\max}$ 596 m μ .

$C_{35}H_{23}O_4SCl$	Ber.	C 73,09	H 4,00 %
	Gef.	C 72,58	H 4,07 %

XI 4,6-Diphenyl-2-(*w*-furyl-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Furfurol in Eisessig. Rote Kristalle (aus Eisessig). Zers. ab 224°. Lösung in Eisessig blaurot, $\lambda_{\max}$ 510 m μ .

$C_{23}H_{17}O_5SCl$	Ber.	C 62,65	H 3,89 %
	Gef.	C 62,48	H 3,92 %

XII 4,6-Diphenyl-2-(4-biphenyl-vinyl)-pyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat und Biphenylaldehyd in Eisessig (plus wenig Perchlorsäure). Orange Kristalle (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 247°. Lösung in Eisessig orange, $\lambda_{\max}$ 486-488 m μ .

$C_{31}H_{23}OCl$	Ber.	C 72,87	H 4,54 %
	Gef.	C 72,98	H 4,60 %

XIII 4,6-Diphenyl-2-(ω,ω -diphenyl-divinylen)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Diphenyl-acrolein in Essigsäureanhydrid. Blaurote Kristalle (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 235°. Lösung in Eisessig blaurot, $\lambda_{\max}$ 544 m μ .

$C_{33}H_{25}O_4SCl$	Ber.	C 71,66	H 4,56	S 5,78 %
	Gef.	C 71,43	H 4,74	S 5,84 %

XIV 4,6-Diphenyl-2-(ω -phenyl- ω -anisyl-divinylen)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Phenylanisylacrolein in Essigsäureanhydrid. Blaue Nadeln (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 250°. Lösung in Eisessig blau, $\lambda_{\max}$ 590 m μ .

$C_{34}H_{27}O_5SCl$	Ber.	C 70,03	H 4,67 %
	Gef.	C 70,18	H 4,70 %

XV 4,6-Diphenyl-2-(ω,ω -dianisyl-divinylen)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Dianisylacrolein in Essigsäureanhydrid. Blaue, glänzende Kristalle (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 228°. Lösung in Eisessig blau, $\lambda_{\max}$ 620 m μ .

$C_{35}H_{29}O_6SCl$	Ber.	C 68,56	H 4,77 %
	Gef.	C 68,28	H 4,60 %

XVI 4,6-Diphenyl-2-[(ω -phenyl- ω -p-dimethyl-aminophenyl)-divinylen]-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Dimethylamino-diphenylacrolein in Essigsäureanhydrid. Dunkelgrüne, glänzende Nadeln (aus Eisessig-Essigsäureanhydrid). Zers. ab 197°. Lösung in Eisessig olivegrün, $\lambda_{\max}$ 750 m μ .

$C_{35}H_{30}O_4NSCl$	Ber.	C 70,53	H 5,04 %
	Gef.	C 70,40	H 4,97 %

XVII 4,6-Diphenyl-2-[ω,ω -(bis-p-dimethylaminophenyl)-divinyl]-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Tetramethyldiaminodiphenylacrolein in Essigsäureanhydrid. Dunkelblaue, glänzende Nadeln (aus Eisessig-Essigsäureanhydrid). Zers. ab 227°. Lösung in Eisessig bläustichig grün, $\lambda_{\max}$ 795-800 m μ .

$C_{37}H_{35}O_4N_2SCl$	Ber.	C 69,53	H 5,48 %
	Gef.	C 69,55	H 5,30 %

XVIII 4,6-Diphenyl-2-(ω -phenyl-divinyl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Zimtaldehyd in Eisessig (plus wenig Perchlorsäure). Dunkle Kristalle (aus Eisessig). Zers. ab 215°. Lösung in Eisessig bläustichig rot, $\lambda_{\max}$ 518 m μ .

$C_{27}H_{21}O_4SCl$	Ber.	C 68,02	H 4,40 %
	Gef.	C 67,92	H 4,48 %

XIX 4,6-Diphenyl-2-(ω -phenylamino-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und Diphenylformamidin durch Schmelzen. Violette, glänzende Nadeln (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 186°. Lösung in Eisessig violett, $\lambda_{\max}$ 558 m μ .

$C_{25}H_{20}O_4NSCl$	Ber.	C 64,44	H 4,33	S 6,88 %
	Gef.	C 64,65	H 4,38	S 6,80 %

XX [2-(4,6-Diphenyl-thiopyrylo)]-[indandion]-dimethinmerocyanin.- Aus 4,6-Diphenyl-2-(ω -phenylamino-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat und Indandion in Alkohol (plus wenig Pyridin). Dunkelblaue Nadeln (aus Methanol). Sm. 227-228°. Lösung in Eisessig grünstichig blau, $\lambda_{\max}$ 615 m μ .

$C_{28}H_{18}O_2S$	Ber.	C 80,38	H 4,30 %
	Gef.	C 80,51	H 4,33 %

XXI $[2-(4,6\text{-Diphenyl-thiopyrylo})] - [2-(4,6\text{-diphenyl-pyrylo})]$ -trimethincyanin-perchlorat.- Aus 4,6-Diphenyl-2-(ω -phenylamino-vinylen)-thiopyrylium-perchlorat und 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat in Essigsäureanhydrid (plus wenig Pyridin). Dunkelgrünes Pulver (aus Aceton und Aether). Zers. ab 125° . Lösung in Eisessig grün, $\lambda_{\max}$ 780-785 m μ .

$C_{37}H_{27}O_5SCl$	Ber.	C 71,78	H 4,40 %
	Gef.	C 71,55	H 4,39 %

XXII $[2-(4,6\text{-Diphenylthiopyrylo})] - [9\text{-xanthen}]$ -trimethincyanin-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und 9-Methylen-xanthen- ω -aldehyd in Essigsäureanhydrid. Dunkelblaue Nadeln (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 252° . Lösung in Eisessig blau, $\lambda_{\max}$ 625-630 m μ .

$C_{33}H_{23}O_5SCl$	Ber.	C 69,91	H 4,09 %
	Gef.	C 69,85	H 4,30 %

XXIII $[2-(4,6\text{-Diphenyl-thiopyrylo})] - [9\text{-N-methylacridin}]$ -trimethincyanin-perchlorat.- Aus 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat und N-Methyl-9-methylendihydroacridin- ω -aldehyd in Essigsäureanhydrid. Dunkles Pulver (aus Nitromethan und Aether). Zers. ab 133° . Lösung in Eisessig stumpf grün, $\lambda_{\max}$ 810 m μ .

$C_{34}H_{26}O_4NSCl$	Ber.	C 70,39	H 4,52 %
	Gef.	C 70,02	H 4,85 %

XXIV 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyridin.- Aus 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat und Ammoniak in Alkohol. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Smpt. $183-184^{\circ}$. $\lambda_{\max}$ 242, 330 m μ .

$C_{25}H_{22}N_2$	Ber.	N 7,99 %
	Gef.	N 8,14 %

XXV 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenyl-pyridin.- Aus 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat und Ammoniak in Alkohol. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Smp. 149-150°. $\lambda_{\max}$ 254, 330 m μ .

$C_{25}H_{22}N_2$	Ber.	N 7,99 %
	Gef.	N 7,94 %

XXVI 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-pyridin.- Aus 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenylpyrylium-perchlorat und Ammoniak in Alkohol. Gelblich-weiße Kristalle (aus Alkohol). Zers. ab 85°. $\lambda_{\max}$ 333 m μ .

$C_{27}H_{27}N_3$	Ber.	N 10,68 %
	Gef.	N 10,48 %

XXVII 2,4,6-Tris-dimethylaminophenyl-pyridin.- Aus 2,4,6-Tris-dimethylamino-phenylpyrylium-perchlorat und Ammoniak in Alkohol-Aceton. Gelblich-weißes Pulver (aus Alkohol-Wasser). Zers. ab 240°. $\lambda_{\max}$ 326 m μ .

$C_{29}H_{32}N_4$	Ber.	N 12,84 %
	Gef.	N 13,02 %

- (1) Privatmitteilung von Herrn Prof. R. Wizinger
- (2) Referat R. Wizinger an der Wintertagung der Schweiz. Chem. Gesellschaft vom 25.2.1945 in Zürich; siehe Mitteilung "Ueber Thiopyryliumsalze", Schweiz. Chem. Ztg. 1945, 9.
- (3) P. Ulrich, Diss. Basel 1954.
- (4) S. Losinger, Diss. Zürich 1947 (nicht gedruckt); siehe hierzu auch R. Wizinger, S. Losinger und P. Ulrich, Helv. XXXIX, 5 (1956).

C u r r i c u l u m v i t a e

Am 19. September 1927 wurde ich, Rasso Robert Hahn, als Sohn des Friedrich Hahn und seiner Ehefrau Anna, geb. Linder, in Basel geboren.

Im Jahre 1938 trat ich in das Realgymnasium in Ludwigsburg (Württemberg) ein. Ein Jahr später verlegten meine Eltern ihren Wohnsitz vorübergehend nach Klagenfurt. Ich setzte meine Schulausbildung am dortigen Realgymnasium fort, wo ich dann im Jahre 1946 mit der Matura abschloss. Wenige Jahre später wandte ich mich dem Chemiestudium an der Universität Basel zu, wo ich mit den Arbeiten im anorganischen Laboratorium im Wintersemester 1948/49 begann. Die anorganischen Studien standen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, die organischen unter derjenigen von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein. Ausserdem besuchte ich u.a. Vorlesungen bei den Herren Professoren Wizinger, Schlittler, Grob, Brenner und Dahn. Die Nebenfachexamina bestand ich in Mineralogie (Prof. M. Reinhard), Physikalischer Chemie (Prof. W. Kuhn) und Pharmakologie (Prof. K. Bucher). Daneben besuchte ich die Vorlesungen und Praktika in Physik (Prof. P. Huber).

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1954 bis 1957 im Institut für Farbenchemie in Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger.

Während 2 Semestern war ich beurlaubt.

Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

